

# Anisotropie galvanomagnetischer und thermomagnetischer Effekte in verschiedenen dotiertem $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$

B. FAY und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 26 a, 1459—1471 [1971]; eingegangen am 18. Juni 1971)

Verschieden dotierte  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ -Proben wurden durch Zonenschmelzen hergestellt. Neben dem Donator Te interessierten dabei besonders verschiedene Akzeptordotierungen; die Akzeptorwirkung der aus verschiedenen Gruppen stammenden Elemente Sn, Ga, Cd und Ag nimmt entsprechend der angegebenen Reihenfolge ab. Dabei wurde der Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen, wie den elektrischen Widerstand und die Thermokraft, untersucht. Systematische Untersuchungen des Einflusses der Dotierungen auf die Anisotropie der transversalen magnetischen Widerstandsänderung wurden durchgeführt, wobei weiter die Abhängigkeit von der Größe des Magnetfeldes und der Temperatur studiert wurde. Die auftretenden Änderungen der Anisotropien werden diskutiert. Ganz entsprechende Untersuchungen über die Anisotropie der Thermokraft im transversalen Magnetfeld schließen sich an.

## 1. Einleitung

Die elektrischen Transportgrößen zeigen für Bi- und Bi-Sb-Legierungen sowohl ohne Magnetfeld  $H$  wie im Magnetfeld starke Anisotropien. Anisotropien der galvanomagnetischen Effekte bezüglich der Magnetfeldrichtung wurden in reinem Bi experimentell besonders von STIERSTADT<sup>1</sup> und theoretisch von KOHLER<sup>2</sup> untersucht. GITSU und IVANOV<sup>3</sup> untersuchten die Änderungen dieser Anisotropien bei Dotierung von Bi mit Te.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen systematisch vom Halbmetall Bi auf die halbleitende Legierung  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  ausgedehnt. Neben der Dotierung mit dem Donator Te werden Dotierungen mit Elementen aus verschiedenen Gruppen des Periodensystems, mit den mehr oder weniger gut als Akzeptoren wirkenden Elementen Sn, Ga, Cd und Ag durchgeführt. Weiterhin erfolgt die Ausdehnung der Messungen von Zimmertemperatur bis zu Temperaturen des flüssigen Heliums, womit wegen der größeren Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  und des damit entscheidenden größeren Produkts  $\mu \cdot H$  auch praktisch eine Ausdehnung bis zu höheren Feldern vorliegt. Ferner werden damit diese Untersuchungen ins Störleitungsgebiet bei tiefen Temperaturen ausgedehnt. Neben der phänomenologischen Theorie können Theorien mit bestimmten Bändermodellen

für den Vergleich mit den Meßergebnissen herangezogen werden. Daneben werden diese Untersuchungen der Anisotropie an  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  durch die Messung von thermomagnetischen Effekten ergänzt, wofür z. B. von WOLFE und SMITH<sup>4</sup> besonders bezüglich des Bi Untersuchungen vorliegen.

## 2. Probenherstellung und Durchführung der Messungen

Als Ausgangsmaterialien für die Probenherstellung dienten Bi und Sb mit einer Reinheit von 99,9999% (Fa. Koch und Light). Das Bi wurde über eine Filterung des flüssigen Materials durch eine Kapillare im Vakuum von Oxiden befreit. Bi und Sb sowie eine etwaige Dotierung wurden dann im gewünschten Verhältnis eingewogen und in evakuierten Quarzampullen bei etwa 700—800 °C vier Stunden lang unter wiederholtem Schütteln zusammengeschmolzen. Anschließend erfolgte Zonenschmelzen im Vakuum mit einer Zonengeschwindigkeit von ca. 1 mm/h. Aus dem so hergestellten Material wurden für die Messung Proben von 6—8 mm Länge und mit einem Querschnitt von ca.  $(0,5-1) \times (2-3)$  mm<sup>2</sup> herausgeschnitten. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die hier weiter untersuchten Proben.

Die Messungen erfolgten in einem Kryostaten<sup>5</sup> im Temperaturbereich von 4,2 bis 300 °K. Die Messung der Temperatur bzw. der Temperaturdifferenzen an der Probe geschah mittels Thermoelementen aus Gold + 0,03% Eisen gegen Chromel<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> G. E. SMITH u. R. WOLFE, Proc. Intern. Conf. Phys. of Semicond., Kyoto 1966, J. Phys. Soc. Japan (Suppl.) **21**, 651 [1966].

<sup>5</sup> B. FAY, Dissertation, Braunschweig 1970.

<sup>6</sup> R. BERMAN, J. C. F. BROCK u. D. J. HUNTLEY, Clarendon Laboratory Oxford, Ref. No. 140/64.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. SCHNEIDER, Institut für Techn. Physik der Techn. Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Mendelssohnstraße 1 B.

<sup>1</sup> O. STIERSTADT, Z. Phys. **85**, 310 [1933].

<sup>2</sup> M. KOHLER, Z. Phys. **95**, 365 [2935].

<sup>3</sup> D. V. GITSU u. G. A. IVANOV, Sov. Phys.-Solid State **2**, 1323 [1960].



Tab. 1.

Proben-Nr.	Zusammensetzung	Orientation
1	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$	Bisektrix    Probenachse
2	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,5$ At.-% Ag	Bisektrix    Probenachse
3	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,5$ At.-% Cd	Bisektrix    Probenachse
4	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,05$ At.-% Ga	Bisektrix    Probenachse
5	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,05$ At.-% Sn	Bisektrix    Probenachse
6	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,05$ At.-% Te	Bisektrix    Probenachse
7	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,5$ At.-% Ag	trig. Achse    Probenachse
8	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,5$ At.-% Ag	bin. Achse    Probenachse
9	$\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,05$ At.-% Sn	trig. Achse    Probenachse

### 3. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen

In Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft für undotiertes sowie mit Elementen aus verschiedenen Gruppen des Periodensystems dotiertes  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  dargestellt, und zwar für die Probenlängsachse parallel zur Bisektrix. Die undotierte Probe zeigt bei tiefen Temperaturen einen Anstieg der negativen Thermokraft im Störleitungsgebiet (konstante Elektronenkonzentration  $N$ ), gefolgt von einem Abfall im Eigenleitungsbereich, der wegen der kleinen Energielücke schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen beginnt. Im Gegensatz dazu liegt für die Ga-dotierte Probe bei tiefen Temperaturen p-Leitung und damit eine positive Thermokraft vor. Nach dem anfänglichen Anstieg im Störleitungsgebiet folgt bald zu höheren Temperaturen hin ein Abfall der Thermokraft und ein Vorzeichenwechsel mit einem Einmünden der Kurve in die der undotierten Probe mit Eigenleitungsgebiet, wo das negative Vorzeichen der Thermokraft bei  $N = P$  durch die größere Beweglichkeit der Elektronen bestimmt wird. Dieser Nulldurchgang der Thermokraft erfolgt bei der mit Sn dotierten Probe trotz gleicher Dotiermenge erst bei höheren Temperaturen, für die Cd-dotierte Probe jedoch bei noch tieferer Temperatur trotz größerer Dotiermenge. Für die Ag-dotierte Probe wird im durchmessenen Temperaturgebiet überhaupt keine positive Thermokraft mehr erreicht, es deutet sich jedoch verglichen mit der undotierten Probe eine gewisse Akzeptorwirkung an. Man kann

also sagen, daß die Akzeptorwirkung der Elemente Sn, Ga, Cd und Ag in den Bi-Sb-Legierungen abnimmt entsprechend wachsender Entfernung von der fünften Gruppe des Periodensystems. Eine Abschätzung ergibt die folgende Anzahl von Ladungsträgern pro zugegebenes Dotieratom: Te: 0,3–0,4, Sn: 0,12, Ga:  $1,7 \cdot 10^{-3}$ , Cd:  $1,7 \cdot 10^{-4}$ .

Der eigenartige zweite Nulldurchgang der mit der größten aktiven Akzeptorkonzentration versehenen Sn-dotierten Probe zu abermals negativen Thermokraftwerten bei den tiefsten Temperaturen muß evtl. auf einen Störbandleitungsmechanismus<sup>7</sup> zurückgeführt werden. Das bei großer Akzeptorkonzentration ausgebildete Störband zeigt bei schwacher Kompen-sation die Eigenschaften eines wenig gefüllten Leitungsbandes und damit eine negative Thermokraft bei den tiefsten Temperaturen. Zu höheren Temperaturen hin übernehmen dann die durch Anregung im Valenzband erzeugten Defektelektronen die Hauptrolle und bestimmen das positive Vorzeichen der Thermokraft bis Eigenleitung einsetzt und das negative Vorzeichen der Thermokraft durch die größere Beweglichkeit der Elektronen bestimmt wird. Der Hall-Koeffizient erweist sich allerdings im ganzen Temperaturgebiet unterhalb von 80 K als positiv. Ein entsprechendes Verhalten konnten GEBALLE und HULL<sup>8</sup> z. B. bei n-dotiertem Si feststellen, wo die im Störleitungsgebiet negative Thermokraft bei tiefen Temperaturen positiv wurde.

Die mit dem als Donator wirkenden Element Te der sechsten Gruppe dotierte Probe zeigt fast im ganzen Temperaturgebiet eine ansteigende negative Thermokraft und erst bei Zimmertemperatur ein Einmünden in die Eigenleitungskurve<sup>9, 10</sup>. Auch für die undotierte Probe müssen wir bei tiefen Temperaturen im ansteigenden Kurvenstück der negativen Thermokraft einen den Leitungsmechanismus bestimmenden, uns zwar unbekannten Donator annehmen, aber es folgt dann hier bald bei steigenden, aber noch verhältnismäßig tiefen Temperaturen ein für das Einsetzen der Eigenleitung charakteristischer Abfall der Thermokraft. Das im nahezu ganzen Temperaturgebiet für Störleitung bzw. besser für Störstellenerschöpfung charakteristische Verhalten der Te-dotierten Probe hat seinen Grund einmal in der großen durch das Te geschaffenen Elektronenkonzentra-

<sup>7</sup> G. LAUTZ, Halbleiterprobleme, Vieweg, Braunschweig VI, 21 [1961].

<sup>8</sup> T. H. GEBALLE u. G. W. HULL, Phys. Rev. 98, 940 [1955].

<sup>9</sup> W. LEHNEFINKE u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. 24a, 1594 [1969].

<sup>10</sup> D. M. BROWN u. S. J. SILVERMAN, Phys. Rev. 136, A 290 [1964].

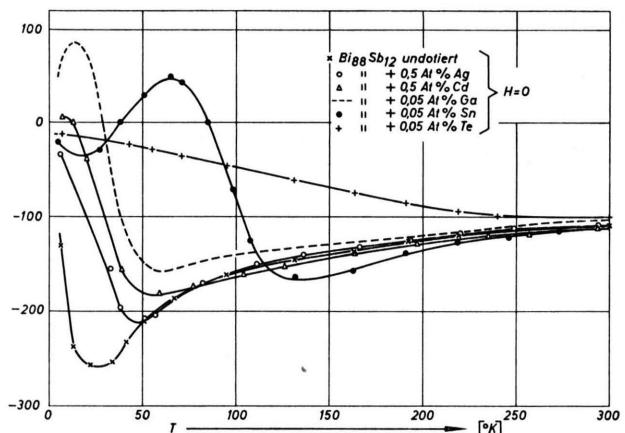


Abb. 1. Thermokraft  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  (grad  $T \parallel$  Bisektrix).

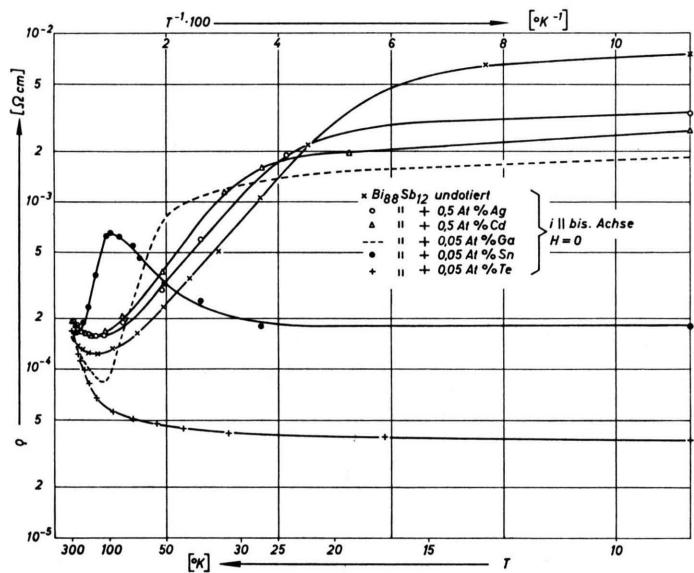


Abb. 2. Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  (elektrischer Strom  $i \parallel$  Bisektrix).

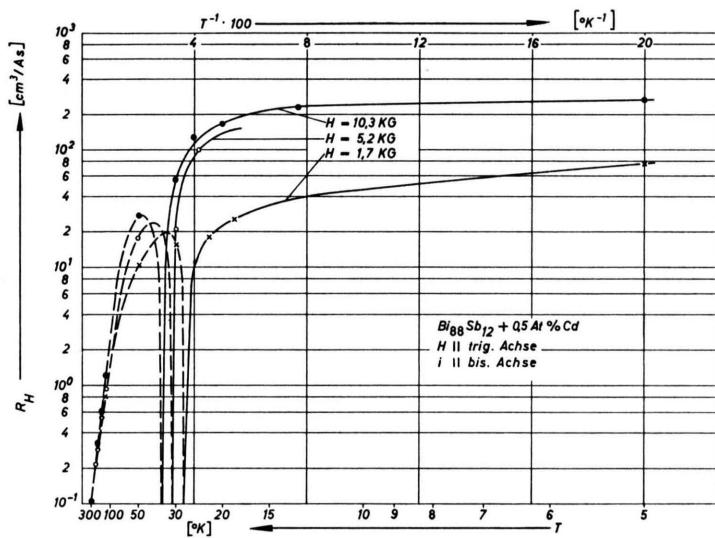


Abb. 3. Hall-Koeffizient  $R_H$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für die Cd-dotierte Probe.

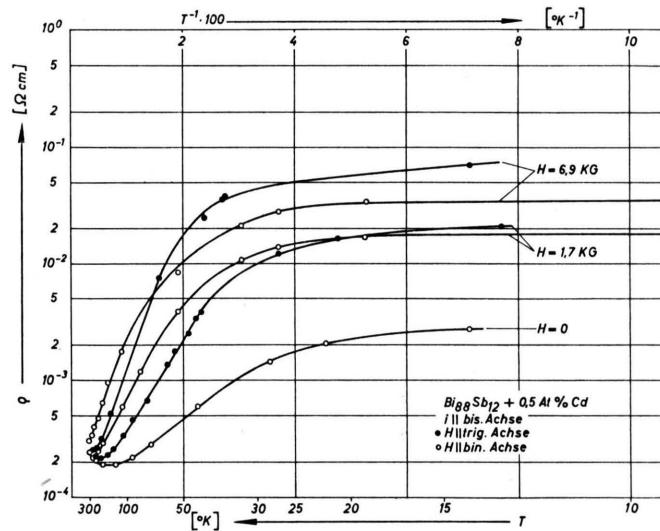


Abb. 5. Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  bei verschiedenen transversalen Magnetfeldrichtungen und Magnetfeldstärken in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für die Cd-dotierte Probe.

tion im Störleitungsgebiet bei tiefen Temperaturen und zum anderen bei höheren Temperaturen in der Tatsache, daß dort im Eigenleitungsgebiet ein der Störleitung ähnliches Verhalten vorliegt<sup>11</sup>.

Dieses Verhalten wird bestätigt durch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, wie er in Abb. 2 für dieselben Proben über  $T^{-1}$  dargestellt ist. So zeigt z. B. die gestrichelte Kurve für die Ga-dotierte Probe bei tiefen Temperaturen im Störleitungsgebiet einen leichten Abfall mit steigender Temperatur, gefolgt von einem starken Abfall des Widerstandes im Eigenleitungsgebiet. Bei den höchsten Temperaturen erfolgt jedoch auch hier ein Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur (metallisches Verhalten). Im ganzen Temperaturgebiet nahezu metallisches Verhalten zeigt die Te-dotierte Probe, es ergibt sich keine Eigenleitungsgerade im durchmessenen Temperaturgebiet. Aus der Thermokraft der Te-dotierten Probe folgt für die Lage des Fermi-Niveaus unterhalb von 50 °K ein Wert von  $E_F = 0,035$  eV und damit starke Entartung des Elektronengases. Vergleicht man die Steigungen der Eigenleitungsgeraden der undotierten Probe (n-Typ-Probe) und der stark mit Akzeptoren dotierten Proben, so fällt die verschiedene Steigung der Eigenleitungsgeraden auf. Dafür können besonders die verhältnismäßig kleinen Löcherbeweglichkeiten verantwortlich sein, wie an anderer Stelle diskutiert wurde<sup>9, 10</sup>. Für die undotierte sowie die mit Ag bzw. mit Cd dotierte Probe ergeben sich nach der Beziehung  $\varrho \sim \exp\{\Delta E/2kT\}$  für  $\Delta E$  Werte von 0,016 (undotiert), 0,016 (Ag) bzw. 0,019 (Cd) und für die Sn- und Ga-dotierten Proben nach der Beziehung  $\varrho \sim \exp\{\Delta E/kT\}$  0,027 (Sn) und 0,024 eV (Ga).

Für die Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten sei hier nur in Abb. 3 als Beispiel die Cd-dotierte Probe angegeben. Entsprechend der Thermokraft wechselt der Hall-Koeffizient im Gegensatz zu dem der undotierten Probe bei tiefen Temperaturen sein Vorzeichen infolge der Akzeptorwirkung von Cd. Das Magnetfeld verschiebt allerdings den p-Leitungsbereich bis zu etwas höheren Temperaturen<sup>9</sup>. Ein entsprechendes Verhalten zeigt die Thermokraft im Magnetfeld (longitudinaler Nernst-Ettingshausen-Effekt) in Abb. 4 a für das Magnetfeld parallel zur trigonalen Achse. Etwas kompliziertere Kurven ergeben sich für das Magnetfeld parallel zur binären Achse nach Abb. 4 b. Abbildung 5 zeigt das Verhal-

ten des elektrischen Widerstandes bei beiden Magnetfeldrichtungen. Auf das Überschneiden der Kurven für verschiedene Magnetfeldrichtung wird im folgenden bei der Betrachtung der Anisotropien im Magnetfeld weiter eingegangen.

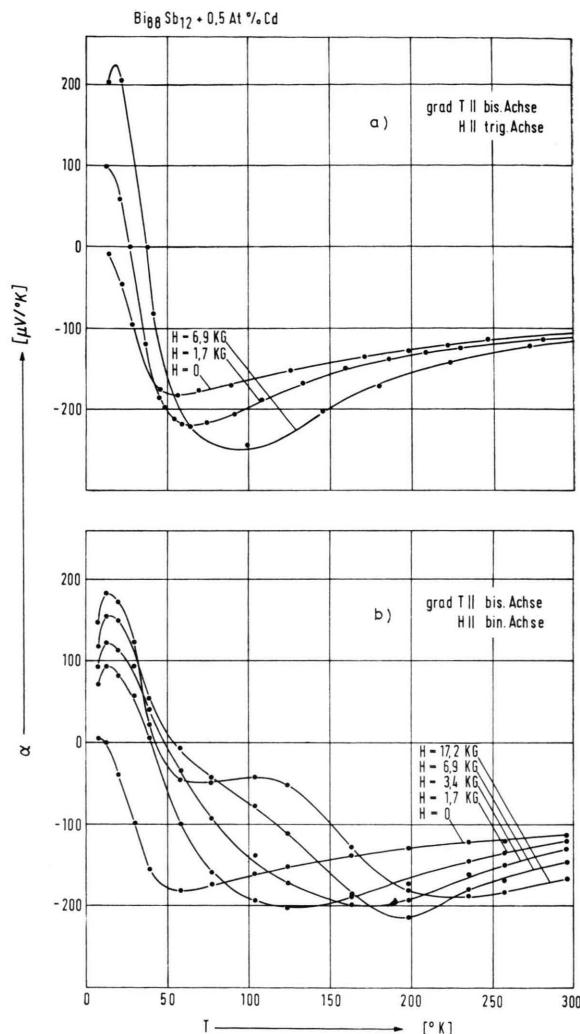


Abb. 4. Thermokraft  $\alpha$  bei verschiedenen transversalen Magnetfeldrichtungen und Magnetfeldstärken in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für die Cd-dotierte Probe.

#### 4. Anisotropie der transversalen magnetischen Widerstandsänderung

Bei Vorhandensein eines Magnetfeldes können wir folgendes verallgemeinertes Ohmsches Gesetz zwischen dem elektrischen Feld  $E_i$  und der Stromdichte  $J_i$  annehmen

$$E_i = \varrho_{ij}(H) J_i. \quad (1)$$

<sup>11</sup> H. J. GOLDSMITH, Phil. Mag. **8**, 1225 [1963].

Für kleine Felder kann man die Komponenten des Widerstandstensors  $\varrho_{ij}(H)$  in eine Reihe entwickeln  $\varrho_{ij}(H) = \varrho_{ij} + \varrho_{ij,k} H_k + \varrho_{ij,kl} H_k H_l + \dots$ . (2)

Für Bi bzw. die vorliegenden Bi-Sb-Legierungen wird die Anzahl der Tensorkomponenten auf 12 reduziert, und zwar bleiben für den Widerstand  $\varrho_{ij}$  ohne Magnetfeld als Tensor zweiter Stufe 2 Komponenten  $\varrho_{11} = \varrho_{22}$  und  $\varrho_{33}$ , für den entsprechenden Hall-Tensor ebenfalls 2 Komponenten  $\varrho_{23,1} = R_s$  und  $\varrho_{12,3} = R_p$  für das Magnetfeld senkrecht oder parallel zur trigonalen Achse und schließlich für den magnetischen Widerstandstensor vierten Stufe  $\varrho_{ij,kl}$  8 Komponenten. Dabei kennzeichnen die Indizes 1, 2 und 3 die binäre, die bisektrische und die trigonale Richtung des Kristalls<sup>12</sup>.

Hier soll speziell das Problem der Anisotropie der magnetischen Widerstandsänderung diskutiert werden, wenn der elektrische Strom in einer der Kristallachsenrichtungen fließt und das Magnetfeld in der zu dieser Richtung senkrecht liegenden Ebene gedreht wird. Für die Abhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung  $\Delta\varrho/\varrho$  von der Magnetfeldrichtung (gemessen durch den Winkel  $\Theta$  gegenüber der trigonalen Achse) erhält man dann weiter mit Hilfe der phänomenologischen Theorie folgende Gleichungen: für den Strom in Richtung der binären Achse (kurz  $x_1$ -orientierte Probe) <sup>3</sup>

$$\Delta\varrho/\varrho = (1/\varrho_{11}) (\varrho_{11,22} \sin^2 \Theta + \varrho_{11,33} \cos^2 \Theta - \varrho_{11,23} \sin 2\Theta) H^2, \quad (3)$$

für den Strom in Richtung der Bisektrix ( $x_2$ -orientierte Proben)

$$\Delta\varrho/\varrho = (1/\varrho_{11}) (\varrho_{11,22} \sin^2 \Theta + \varrho_{11,33} \cos^2 \Theta) H^2 \quad (4)$$

und für den Strom in Richtung der trigonalen Achse ( $x_3$ -orientierte Proben)

$$\Delta\varrho/\varrho = (1/\varrho_{33}) \varrho_{33,11} H^2. \quad (5)$$

Hier werden zunächst und am ausführlichsten die Verhältnisse für  $x_2$ -orientierte Proben diskutiert. Nach Gl. (4) treten dann für konstant gehaltene Magnetfeldstärken die Extremwerte für das Magnetfeld parallel zur binären ( $\Theta = 90^\circ$ ) bzw. parallel zur trigonalen Achse ( $\Theta = 0$ ) auf. In den Abb. 6 und 8 sind die Meßergebnisse zusammengestellt für die undotierte und verschieden dotierte  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ -Proben, und zwar jeweils gemessen bei den Tempe-

raturen 300, 80 und 6 °K mit der Magnetfeldstärke als Parameter an den verschiedenen Kurven. Dabei ist statt  $\Delta\varrho/\varrho$  aufgetragen:

$$\varrho = \varrho_{11} + (\varrho_{11,22} \sin^2 \Theta + \varrho_{11,33} \cos^2 \Theta) H^2. \quad (6)$$

Der Winkel in den Diagrammen ist willkürlich gegenüber  $\Theta$  versetzt. Für 300 °K ergaben sich für den durchmessenen Magnetfeldbereich für alle Proben Minima für Magnetfeldrichtungen parallel zur trigonalen Achse und Maxima für Magnetfeldrichtungen parallel zur binären Achse. Die Verhältnisse liegen hier noch so, wie sie nach Gl. (4) für kleine Felder zu erwarten sind.

Deutliche Abweichungen zeigen dagegen z. B. nach Abb. 6 die Kurven für die undotierte Probe bei 80 °K für Magnetfelder oberhalb etwa 0,4 kG. Und zwar verbreitert sich für höhere Magnetfelder das Maximum gegenüber dem Minimum und spaltet dann bei 3,4 kG in zwei Nebenmaxima auf. Bei noch höheren Feldern wird der Widerstand schließlich für Magnetfelder in Richtung der trigonalen Achse größer als für Magnetfelder in Richtung der binären Achse. STIERSTADT<sup>1</sup> fand eine ähnliche schwächere Aufspaltung bei reinem Bi bei Zimmertemperatur bei Erhöhung des Magnetfeldes auf 20 kG.

Bei weiterer Temperatursenkung auf 6 °K findet man nach Abb. 6 bezüglich der Lage der Maxima und Minima für die undotierte Probe die umgekehrten Verhältnisse gegenüber Zimmertemperatur, nämlich mit dem Minimum für trigonale Magnetfeldrichtungen bei allen angewandten Magnetfeldstärken.

Die Dotierung mit Te bewirkt laut Abb. 6 b für den vorliegenden Magnetfeldbereich bei tiefen Temperaturen (80 und 6 °K) eine starke Abweichung gegenüber der undotierten Probe. Für alle Temperaturen ergibt sich das für Zimmertemperatur gefundene Bild mit dem Minimum für das Magnetfeld parallel zur trigonalen Achse.

Berechnet man die magnetische Widerstandsänderung mit Hilfe der Gleichungen von ABELES und MEIBOOM<sup>13</sup>, die für ein vereinfachtes Modell für Bi gelten und sicher für die hier vorliegenden Bi-Sb-Legierungen vor allem infolge veränderter Valenzbandstruktur nicht mehr ganz zutreffen, so erhält man beispielsweise unter Heranziehung der Beweglichkeiten für  $\text{Bi}_{93,7}\text{Sb}_{6,3}$  von GOLDSMID<sup>11</sup> für 80 °K für die magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit von  $H$  die in Abb. 7 dargestellten Kurven.

<sup>12</sup> T. OKADA, J. Phys. Soc. Japan **12**, 1327 [1957].

<sup>13</sup> B. ABELES u. S. MEIBOOM, Phys. Rev. **101**, 544 [1956].

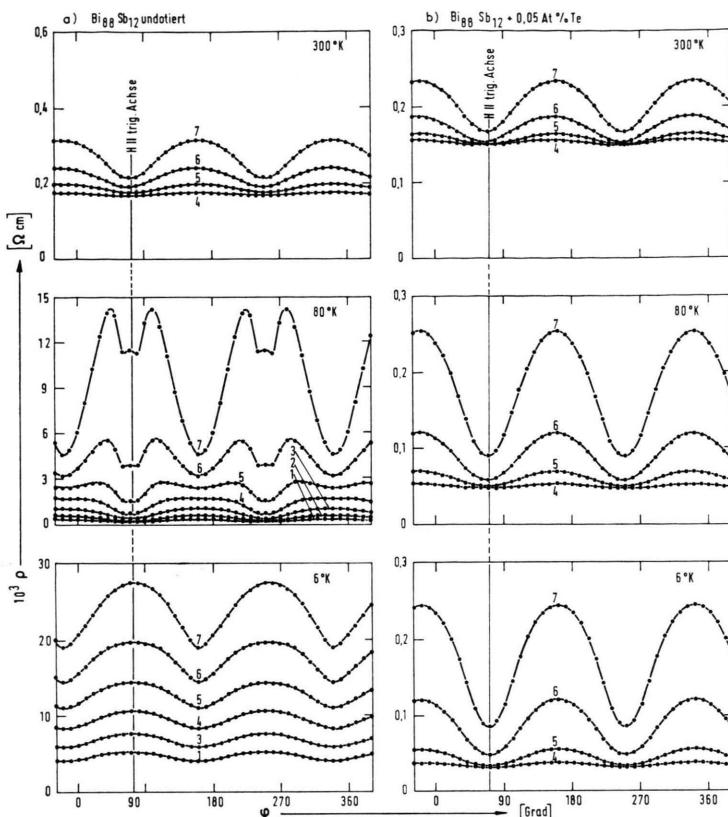


Abb. 6. Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Richtung eines transversalen Magnetfeldes für die undotierte und die Te-dotierte,  $x_2$ -orientierte Probe bei verschiedenen Magnetfeldstärken:

- |     |         |     |          |
|-----|---------|-----|----------|
| (1) | 0,2 kG, | (5) | 3,4 kG,  |
| (2) | 0,4 kG, | (6) | 6,9 kG,  |
| (3) | 0,9 kG, | (7) | 13,8 kG. |
| (4) | 1,7 kG, |     |          |

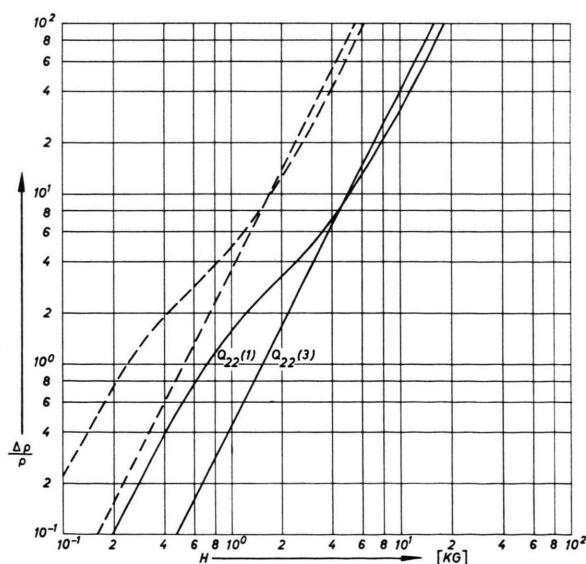


Abb. 7. Transversale magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke  $H$  für  $H \parallel$  trig. bzw.  $H \parallel$  bin. Achse, berechnet nach ABELES und MEIBOOM<sup>13</sup>.

$Q_{22}(1)$  bzw.  $Q_{22}(3)$  sind in der Bezeichnungsweise von Abeles und Meiboom die magnetischen Wider-

standsänderungen für den Strom in bisektrischer ( $x_2$ ) und das Magnetfeld in binärer ( $x_1$ ) bzw. trigonaler Richtung ( $x_3$ ). Mit wachsendem Magnetfeld kommt es zu einem Überschneiden der Kurven für  $Q_{22}(1)$  und  $Q_{22}(3)$ . Bei kleinen Feldern ergibt sich ein kleinerer Wert für das Magnetfeld in trigonaler Richtung entsprechend den Verhältnissen bei Zimmertemperatur, bei großen Feldern ein kleinerer Wert für das Magnetfeld in binärer Richtung entsprechend den Verhältnissen bei der undotierten Probe bei 6 K und z. Tl. bei 80 K. Da mit abnehmender Temperatur die Beweglichkeiten  $\mu$  anwachsen und die Größe des Magnetfeldes durch das Produkt  $\mu \cdot H$  gegeben ist, liegt also die Erklärung für das „Umkappen“ der Maxima und Minima in einem Anwachsen der relativen Größe des Magnetfeldes. Dabei ist allerdings weiter zu beachten, daß bei den tiefsten Temperaturen überwiegend Störleitung vorhanden ist gegenüber Eigenleitung bei Zimmertemperatur. Die für die Berechnung der Kurven in Abb. 7 benutzten Gleichungen gelten besonders im Bereich höherer Felder nur für  $N = P$ . Die gestrichelt eingezeichneten Kurven sind entsprechend berechnet

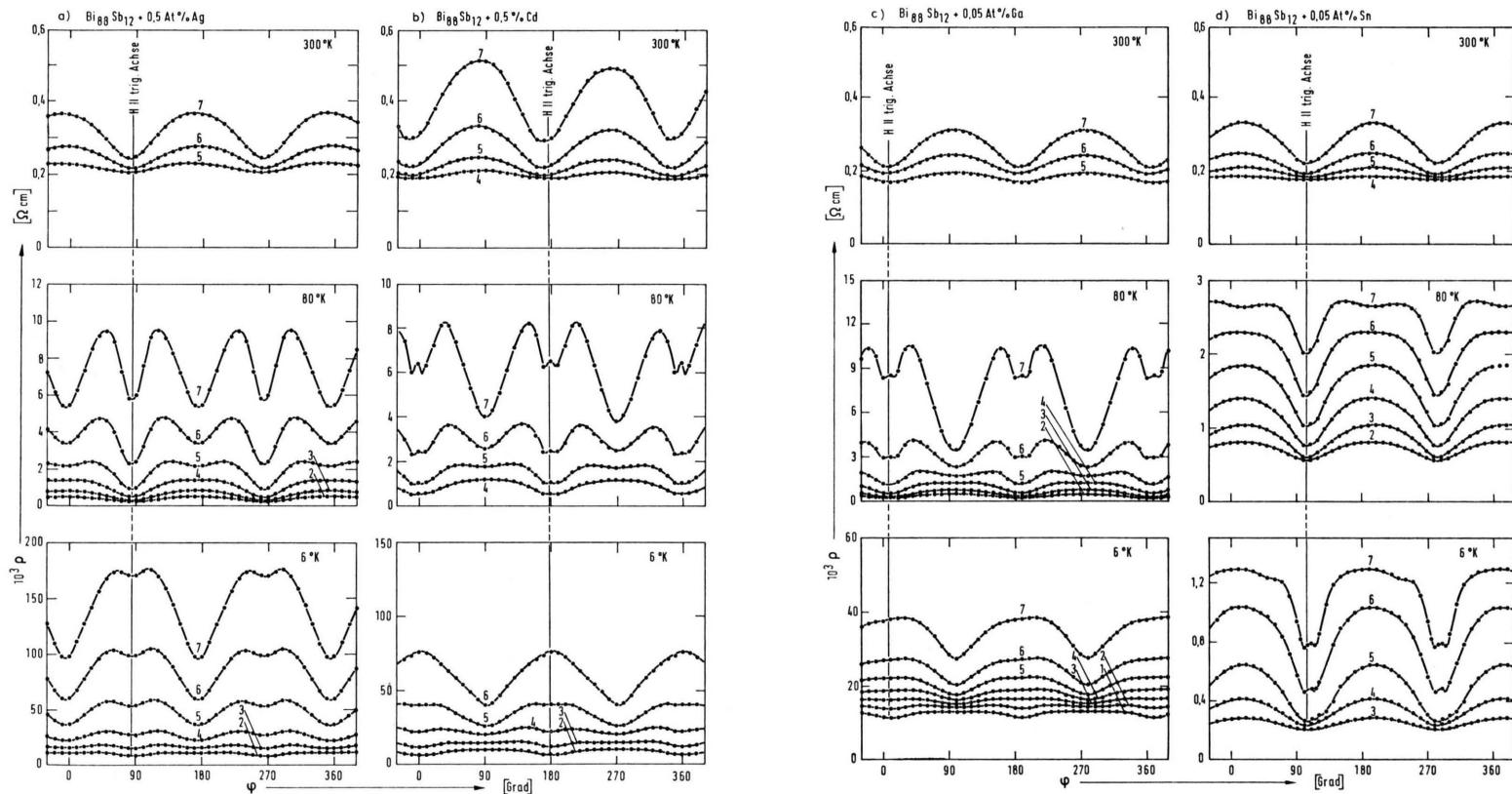


Abb. 8. Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Richtung eines transversalen Magnetfeldes für die Ag-, Cd-, Ga- und Sn-dotierten,  $x_2$ -orientierten Proben bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Magnetfeldstärken (s. Abb. 6).

für dreimal so große Beweglichkeiten unter Beibehaltung der Beweglichkeitsverhältnisse. Mit fallender Beweglichkeit wird also der Schnittpunkt der Kurven zu höheren Feldern verschoben.

Da für die Te-dotierte Probe für alle Temperaturen die Maxima der Widerstandsänderung für die Magnetfeldrichtung parallel zur binären Achse auftreten, liegen wir im ganzen Temperaturbereich für die hier angewandten Magnetfelder unterhalb des Schnittpunktes bei verhältnismäßig kleinen Feldern infolge stark herabgesetzter Beweglichkeiten bei starker Dotierung. Da auf Grund der Donatordotierung die Löcher weitgehend ausgeschaltet sind, die Anordnung der Elektronenellipsoide in den Legierungen verglichen mit Bi im Prinzip erhalten bleibt und für kleine Felder die Gleichungen von Abeles und Meiboom auch für  $N \neq P$  gelten, konnte eine Abschätzung der Elektronenbeweglichkeiten erfolgen. Es ergab sich für  $80^{\circ}\text{K}$

$$\begin{aligned}\mu_1 &= 5,05 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}, \\ \mu_2 &= 0,126 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}, \\ \mu_3 &= 3,03 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}.\end{aligned}$$

Die Werte liegen etwa um eine Zehnerpotenz unter denen für undotiertes Material. Bei  $6^{\circ}\text{K}$  ergab sich ein Unterschied von zwei Zehnerpotenzen.

Entsprechendes gilt für die Sn-dotierte Probe, wofür die Ergebnisse in Abb. 8 d dargestellt sind. Allerdings sind die Gleichungen von Abeles und Meiboom besonders bei tiefen Temperaturen im Bereich überwiegender Löcherleitung im einzelnen nicht mehr anwendbar. Hier tritt weiterhin die Komplikation des abermaligen Vorzeichenwechsels bei den tiefsten Temperaturen infolge eventueller Störbandleitung auf.

Die Abb. 8 a, b und c zeigen dann die entsprechenden Ergebnisse der Anisotropie der magnetischen Widerstandsänderung für die anderen mit Ag, Cd und Ga dotierten Proben. Die schwächere Akzeptorwirkung macht diese Kurven denen der undotierten Probe wieder ähnlicher: bei  $80^{\circ}\text{K}$  eine Verbreiterung der Maxima mit wachsendem Feld, die Ausbildung der Nebenmaxima und das Anwachsen der Werte für trigonale Magnetfeldrichtung über die für binäre Magnetfeldrichtung. Aber auch hier ist die Beweglichkeit herabgesetzt. Für die Ga-dotierte Probe ist so auch bei  $6^{\circ}\text{K}$  noch der Übergang von kleineren zu größeren Feldern (Umkappen der Maxima bzw. Minima) zu beobachten. Hier spielen allerdings die von vornherein mit kleinerer Beweglich-

keit versehenen Defektelektronen die dominierende Rolle. Das ist aber auch gleichzeitig der experimentelle Beweis dafür, daß auch für überwiegende Löcherleitung dieser Effekt auftritt. Allerdings kommt es hier nicht zur Ausbildung der Nebenmaxima wie bei  $80^{\circ}\text{K}$  im Gebiet stärker gemischter Leitung. Entsprechendes gilt für die Cd-dotierte Probe. Bei  $6^{\circ}\text{K}$  liegt trotz schwächerer Akzeptorwirkung auch hier p-Leitung vor (vgl. Thermokraft in Abb. 1).

Für die Ag-dotierte Probe wird bei den tiefsten Temperaturen bei  $6^{\circ}\text{K}$  schon keine p-Leitung mehr erreicht. Aber der Streueinfluß der Dotierung auf die Ladungsträger ist so groß, daß auch hier noch bei den kleinsten Feldern zumindest die Minima für die trigonale Magnetfeldrichtung erscheinen. Hier tauchen allerdings wieder angedeutet Nebenmaxima auf, was offenbar damit zusammenhängt, daß die im undotierten Material bei tiefen Temperaturen dominierenden Donatoren hier bei der vorliegenden Ag-Dotierung zum Teil kompensiert werden und so bei  $6^{\circ}\text{K}$  stärker gemischte Leitung auftritt (vgl. kleine Thermokraft in Abb. 1). Die Herabsetzung der Beweglichkeit durch die Ag-Dotierung geht auch hervor aus einem Vergleich der Abb. 8 mit der Abb. 9, in der für  $80^{\circ}\text{K}$   $Q_{22}(1)$  und  $Q_{22}(3)$  für die undotierte und für die Ag-dotierte Probe dargestellt sind. Da sich nach Abb. 1 für diese Temperatur für beide Proben etwa die gleiche Thermokraft im Gebiet der Eigenleitung ergibt, wird bei gleicher Ladungsträgerkonzentration und gleichem Beweglichkeitsverhältnis mit herabgesetzten Beweglichkeitswerten gegenüber der undotierten Probe infolge verstärkter Streuung an den Ag-Atomen zu rechnen sein. Für die gleiche Probe ist in Abb. 10 das Wandern des Schnittpunktes von  $Q_{22}(1)$  und  $Q_{22}(3)$  in Abhängigkeit von der Temperatur infolge mit steigender Temperatur abnehmender Beweglichkeit bzw. abnehmendem  $\mu \cdot H$  dargestellt.

Nach dieser ausführlicheren Betrachtung der Anisotropien für verschiedene dotierte Proben mit  $x_2$ -Orientierung seien noch kurz einige Ergebnisse für  $x_1$ - bzw.  $x_3$ -orientierte Proben diskutiert. Für  $x_1$ -orientierte Proben fließt der Strom in Richtung der binären Achse, das Magnetfeld wird in der Ebene senkrecht dazu gedreht. Abb. 11 zeigt die Meßergebnisse für die Ag-dotierte Probe für  $80^{\circ}\text{K}$ . Die Maxima und Minima der Kurven fallen nicht mehr mit den ausgezeichneten Magnetfeldrichtungen zusammen, was schon nach der phänomenologischen Gleichung (3) auf Grund des  $\sin 2\Theta$ -Gliedes zu erwar-

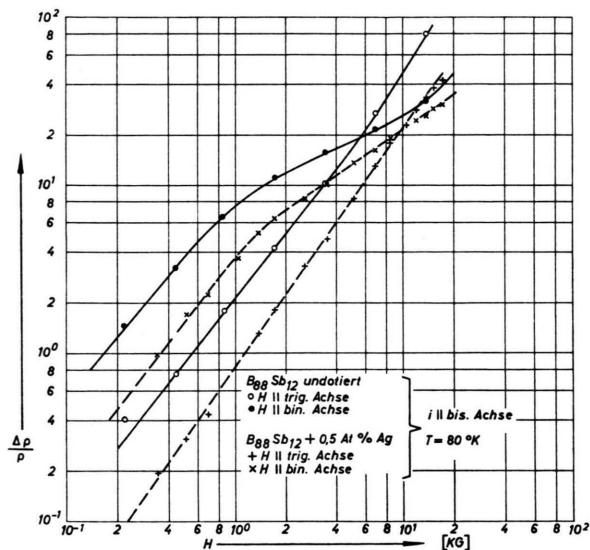


Abb. 9. Transversale magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke  $H$  für die undotierte und die Ag-dotierte Probe bei  $80\text{ }^{\circ}\text{K}$  für  $H \parallel$  trig. bzw.  $H \parallel$  bin. Achse.

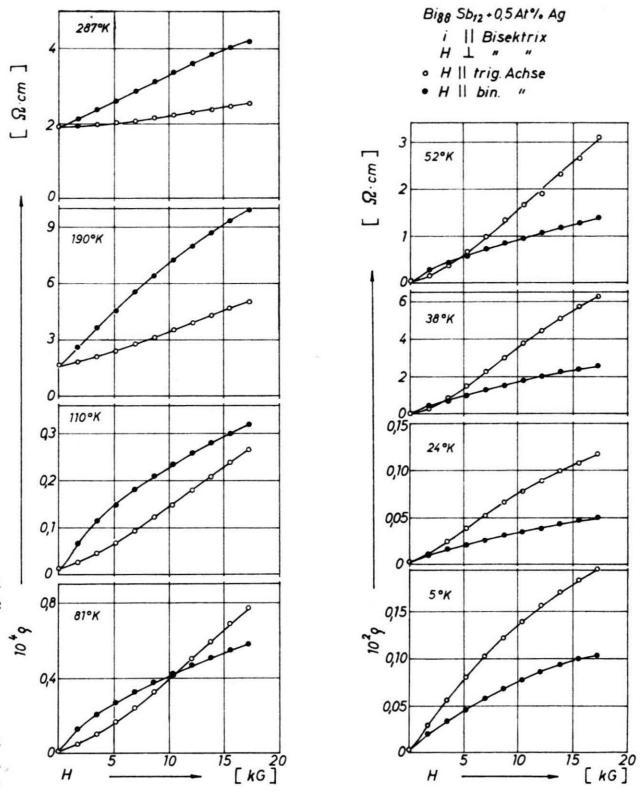


Abb. 10. Änderung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke  $H$  für die Ag-dotierte Probe für  $H \parallel$  trig. bzw.  $H \parallel$  bin. Achse.

ten ist. Das der elektronischen Theorie von Abeles und Meiboom für Bi zugrunde liegende Modell mit drei Ellipsoiden für die Elektronen auf den bisektrischen Achsen und einem Rotationsellipsoid für die Löcher auf der trigonalen Achse liefert allerdings für  $x_1$ -orientierte Kristalle dieselben einfachen Symmetrieverhältnisse wie für  $x_2$ -orientierte Kristalle, wie man leicht sieht, wenn man sich die Ellipsoide in den Koordinatenursprung verschoben denkt und Schnitte durch diesen Punkt senkrecht zu der jeweiligen Stromrichtung betrachtet<sup>5</sup>. Das  $\sin 2\Theta$ -Glied tritt auch in der elektronischen Theorie auf, wenn die Elektronenellipsoide um einen kleinen Winkel um die binäre Achse gedreht, d. h. gegenüber der  $x_1$ ,  $x_2$ -Ebene geneigt sind<sup>14</sup>. So ist die für  $x_1$ -orientierte Kristalle hier in Abb. 11 nur noch auftretende Inversionssymmetrie eine Folge der Neigung der Elektronenellipsoide.

Abbildung 12 a zeigt die entsprechende Anisotropie der magnetischen Widerstandsänderung bei

$80\text{ }^{\circ}\text{K}$  für das gleiche Ag-dotierte Material für den Strom längs der trigonalen Achse  $x_3$  und für die Drehung des Magnetfeldes in der  $x_1$ ,  $x_2$ -Ebene senkrecht zu dieser Achse. Dabei durchläuft die magnetische Widerstandsänderung sechs gleiche Maxima und Minima bei einer Drehung des Magnetfeldes um  $360^{\circ}$ . Die Maxima treten in Übereinstimmung mit Messungen am Bi<sup>3,15</sup> für  $H$  parallel zur bisektrischen und die Minima für  $H$  parallel zur binären Achse auf. Im Bereich schwacher Magnetfelder sollte die magnetische Widerstandsänderung hier nach Gl. (5) zirkulare Symmetrie zeigen, was nur bei sehr kleinen Feldern der Fall ist. Auch die elektronische Theorie von Abeles und Meiboom liefert für Bi für schwache Felder  $Q_{33}(1) = Q_{33}(2)$ . Bei größeren Feldern ergibt sich  $Q_{33}(1) < Q_{33}(2)$ , d. h. die magnetische Widerstandsänderung ist kleiner, wenn das Magnetfeld parallel zu einer der um  $120^{\circ}$  versetzten binären Achsen gerichtet ist, wie es auch hier gefunden wurde und was letzten Endes aus der Anord-

<sup>14</sup> T. MORIMOTO u. J. TAKAMURA, J. Phys. Soc. Japan **22**, 89 [1967].

<sup>15</sup> S. MASE, S. V. MOLNAR u. A. W. LAWSON, Phys. Rev. **127**, 1030 [1962].

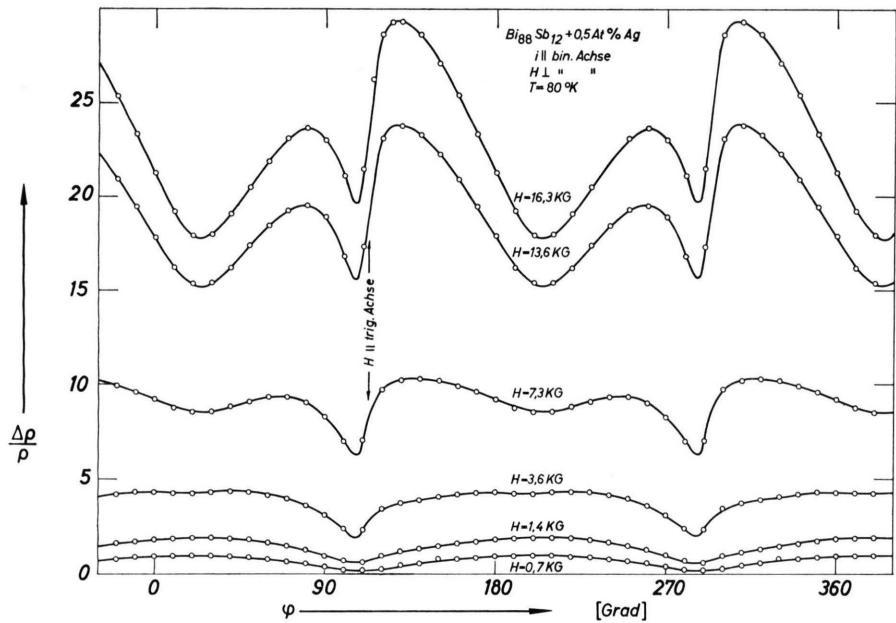


Abb. 11.

Abb. 11. Anisotropie der transversalen magnetischen Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Magnetfeldrichtung für die Ag-dotierte,  $x_1$ -orientierte Probe bei 80 °K.

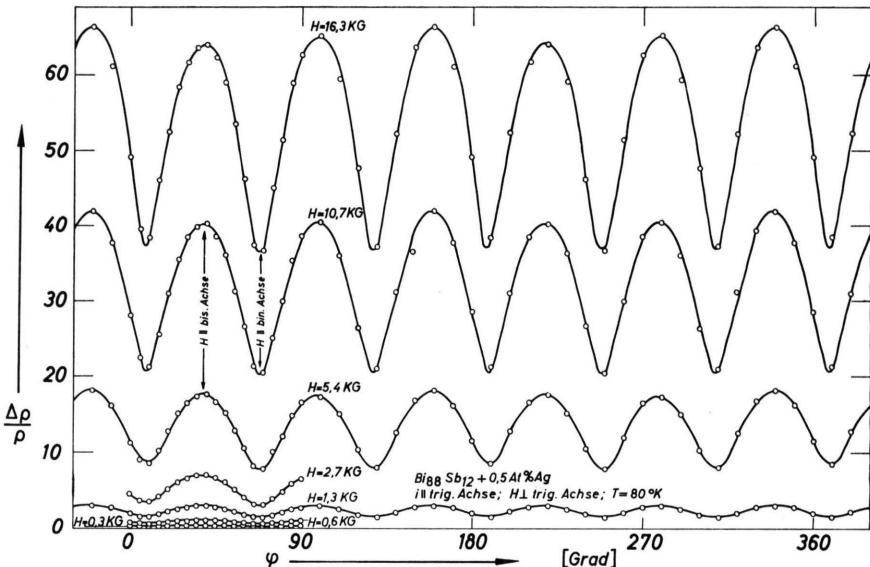


Abb. 12 a. Anisotropie der transversalen magnetischen Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Magnetfeldrichtung für die Ag-dotierte,  $x_3$ -orientierte Probe bei 80 °K.

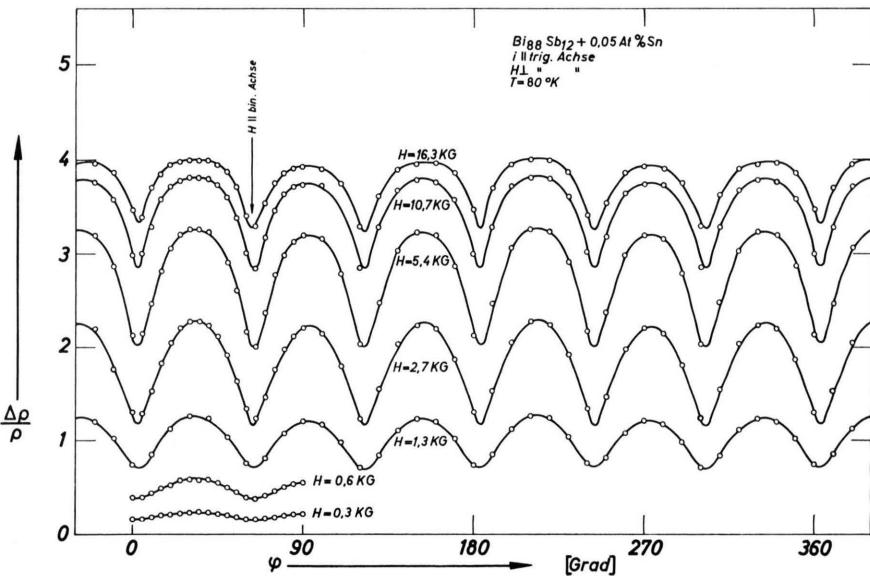


Abb. 12 b. Anisotropie der transversalen magnetischen Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Magnetfeldrichtung für die Sn-dotierte,  $x_3$ -orientierte Probe bei 80 °K.

nung der Elektronenellipsoide resultiert, nicht aus einem um die trigonale Achse rotationssymmetrischen Löcherellipsoid.

Abbildung 12 b zeigt die entsprechenden Ergebnisse für die gleiche Orientierung der Sn-dotierten Probe, die bei 80 °K p-leitend ist und für die damit hier die Löcherellipsoide die dominierende Rolle spielen. Es zeigen sich aber auch hier sechs Maxima und Minima. Daraus ist zu schließen, daß die Löcherellipsoide, die für diese Bi<sub>88</sub>Sb<sub>12</sub>-Proben eine Rolle spielen, eine entsprechende Anordnung wie die drei Elektronenellipsoide haben müssen, wie es nach anderen Arbeiten auch heute angenommen wird<sup>16-18</sup>. Entsprechende Untersuchungen liegen für Sn-dotiertes und Pb-dotiertes Bi vor<sup>14, 19</sup>.

### 5. Anisotropie des longitudinalen Nernst-Ettingshausen-Effektes

Fließt nicht nur ein elektrischer Strom, sondern auch ein Wärmestrom durch die Probe, so ist obige Gl. (1) zu ergänzen, es gilt dann für das elektrische Feld<sup>20</sup>:

$$E_i = \varrho_{ij}(H) J_j + \alpha_{ij}(H) \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (7)$$

und für den Wärmestrom  $q_i$ :

$$q_i = \Pi_{ij}(H) J_j - \varkappa_{ij}(H) \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (8)$$

mit dem Temperaturgradienten  $\partial T / \partial x_i$  und den Tensoren für die Thermospannung  $\alpha_{ij}(H)$ , für den Peltier-Koeffizienten  $\Pi_{ij}(H)$  und für die Wärmeleitfähigkeit  $\varkappa_{ij}(H)$ .

Wenn wir den elektrischen Strom  $J_j$  ausschalten, so ergibt sich für das elektrische Feld:

$$E_i = \alpha_{ij}(H) \cdot \partial T / \partial x_i. \quad (9)$$

Eine entsprechende Reihenentwicklung für  $\alpha_{ij}(H)$  für kleine Felder ist dann

$$\alpha_{ij}(H) = \alpha_{ij} + \alpha_{ij, k} H_k + \alpha_{ij, kl} H_k H_l + \dots \quad (10)$$

Hier ist  $\alpha_{ij}$  die Thermokraft ohne Magnetfeld,  $\alpha_{ij, k}$  der transversale Nernst-Ettingshausen-Koeffizient und  $\alpha_{ij, kl}$  der longitudinale Nernst-Ettingshausen-Koeffizient (Änderung der Thermospannung im Magnetfeld).

<sup>16</sup> L. ESAKI u. P. J. STILES, Phys. Rev. Letters **16**, 574 [1966].

<sup>17</sup> L. S. LERNER, K. F. CUFF u. L. R. WILLIAMS, Rev. Mod. Phys. **40**, 770 [1968].

<sup>18</sup> T. YAZAKI u. Y. ABE, J. Phys. Soc. Japan **24**, 290 [1968]; **25**, 633 [1968].

<sup>19</sup> V. CHOPRA, Phys. Stat. Sol. **31**, k109 [1969].

Dabei ist für eine vorhandene Ladungsträgersorte die Thermokraft  $\alpha_{ii}$  bezüglich verschiedener Kristallrichtungen isotrop für isotrope Relaxationszeit im Gegensatz zu  $\varrho_{ii}$ . Es gilt die Gleichung<sup>21</sup>

$$\alpha_{ii} = \frac{k}{e} \left[ \frac{(r+2) F_{r+1}(\eta^*)}{(r+1) F_r(\eta^*)} - \eta^* \right] \quad (11)$$

mit den Fermi-Integralen  $F(\eta^*)$ , den reduzierten Fermi-Niveaus  $\eta^*$  und dem Streuparameter  $r$ . In  $\eta^*$  geht die richtungsunabhängige effektive Zustandsdichtemasse ein. Die Anisotropie von  $\alpha_{ii}$  kommt besonders für Bi- und Bi-Sb-Legierungen über die gleichzeitige Anwesenheit von Löchern und Elektronen und ihre elektrischen Leitfähigkeiten  $\sigma_{ii}$  (Beweglichkeiten) nach der Gleichung

$$\alpha_{ii} = \frac{\sigma_{ii}^p \alpha_{ii}^p - \sigma_{ii}^n \alpha_{ii}^n}{\sigma_{ii}^p + \sigma_{ii}^n} \quad (12)$$

zustande, wobei  $n$  und  $p$  die von den Elektronen bzw. Defektelektronen herrührenden Anteile kennzeichnen<sup>21, 22</sup>. Für etwa gleiche effektive Zustandsdichtemasse und Konzentrationen von Elektronen und Defektelektronen kann man näherungsweise schreiben

$$\alpha_{ii} \approx \alpha_{ii}^n \left[ \frac{\sigma_{ii}^p - \sigma_{ii}^n}{\sigma_{ii}^p + \sigma_{ii}^n} \right]. \quad (13)$$

In Abb. 1 ist die Thermokraft in Richtung der Bisektrix, also  $\alpha_{22}$  dargestellt.

Experimentell wurden nun hier einige Untersuchungen der Anisotropie von  $\alpha_{ij, kl}$  in Abhängigkeit von der Magnetfeldrichtung entsprechend den obigen Untersuchungen der magnetischen Widerstandsänderung  $\varrho_{ij, kl}$  durchgeführt. Dabei wurde nur der Fall mit dem Temperaturgradienten längs der bisektrischen Achse untersucht, also  $x_2$ -orientierte Proben, wobei das Magnetfeld wieder in der Ebene senkrecht zu dieser Achse gedreht wurde. In Abb. 13 sind die Ergebnisse für die undotierte Probe dargestellt. Für 300 °K ergibt sich für alle Magnetfeldrichtungen und im gesamten Magnetfeldbereich bis 13,8 kG ein Ansteigen der Thermokraft mit dem Magnetfeld, ähnlich wie es für eine Ladungsträgersorte bei Streuung an thermischen Gitterschwingungen und parabolischer Bandstruktur zu erwarten wäre.

<sup>20</sup> A. C. BEER, Galvanomagnetic Effects in Semiconductors, Academic Press, New York 1963.

<sup>21</sup> A. F. JOFFE, Physik der Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin 1958.

<sup>22</sup> B. S. CHANDRASEKHAR, J. Phys. Chem. Solids **11**, 268 [1959].

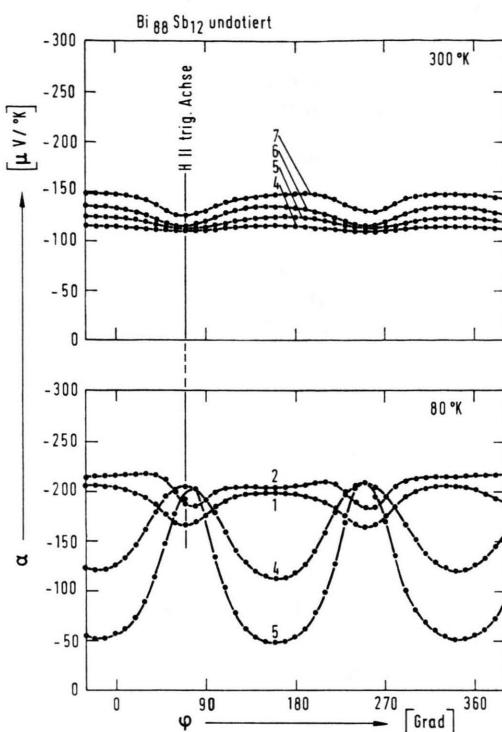


Abb. 13. Anisotropie der Thermokraft im transversalen Magnetfeld für die undotierte,  $x_2$ -orientierte Probe bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Magnetfeldstärken (s. Abb. 6).

Bei  $80^{\circ}\text{K}$  ergibt sich für die kleinsten Felder zunächst das entsprechende Verhalten, aber für größere Felder kommt es dann zu einem Abfall der Thermokraft mit wachsendem Magnetfeld, und zwar früher für das Magnetfeld parallel zur binären Achse als für das Magnetfeld parallel zur trigonalen Achse. Dieses andersartige Verhalten bei  $80^{\circ}\text{K}$  hat wieder seinen Grund in der größeren Beweglichkeit bei tieferen Temperaturen, womit gegenüber Zimmertemperatur effektiv größere Magnetfelder eher erreicht werden. Zieht man einmal näherungsweise obige Gl. (13) heran und schreibt statt  $\alpha_{ii}^n$ ,  $\sigma_{ii}^n$  und  $\sigma_{ii}^p$  nun  $\alpha_{ii}^n(H)$ ,  $\sigma_{ii}^n(H)$  und  $\sigma_{ii}^p(H)$ , was eigentlich nur für kleine Felder gestattet ist, so kann man sagen, daß  $\alpha_{ii}^n(H)$  mit  $H$  wächst, die eckige Klammer kleiner als 1 ist und von einem bestimmten  $H$  an so klein wird, daß  $\alpha_{ii}(H)$  sogar abnimmt. Für verschiedene Magnetfeldrichtungen tritt nun außerdem diese Abnahme des Klammerausdrucks verschieden stark auf. Diese Betrachtung hat jedoch nur qualitativen Cha-

rakter, für Bi sind inzwischen genauere Rechnungen durchgeführt worden<sup>4, 23, 24</sup>.

In den Abb. 14 und 15 sind entsprechende Ergebnisse für die mit dem Akzeptor Ga und für die mit dem Donator Te dotierte Probe wiedergegeben. Für die Te-dotierte Probe ergibt sich für den gesam-

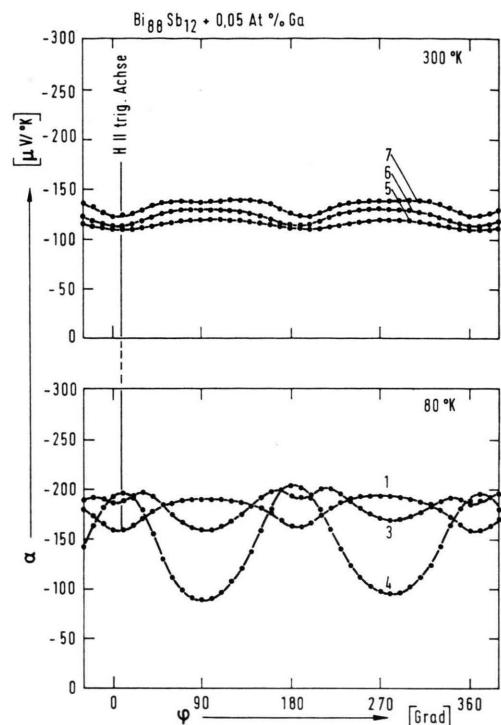


Abb. 14. Anisotropie der Thermokraft im transversalen Magnetfeld für die Ga-dotierte,  $x_2$ -orientierte Probe bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Magnetfeldstärken (s. Abb. 6).

ten durchmessenen Temperatur- und Magnetfeldbereich eine Zunahme der Thermokraft mit dem Magnetfeld. Durch die herabgesetzte Beweglichkeit sind im ganzen Bereich die Magnetfelder nicht so groß. Außerdem wird dieses Verhalten durch eine überwiegende Ladungsträgersorte unterstützt.

Die hier nicht wiedergegebenen Kurven für Sn-dotiertes Material verhalten sich ähnlich wie die für die Te-dotierte Probe, nur ist bei  $80^{\circ}\text{K}$  die Thermokraft positiv und wächst zu größeren positiven Werten mit steigendem Magnetfeld. Die Beweglichkeit der nun überwiegend vorhandenen Defektelektronen ist von vornherein auch schon kleiner. Außerdem ist auch die ohne Magnetfeld bei  $6^{\circ}\text{K}$  hier wieder ne-

<sup>23</sup> T. C. HARMAN, J. M. HONIG u. B. TARMY, Adv. Energy Conv. 5, 1 [1965].

<sup>24</sup> I. YA. KORENBLIT, Sov. Phys.-Semicond. 2, 1192 [1969].

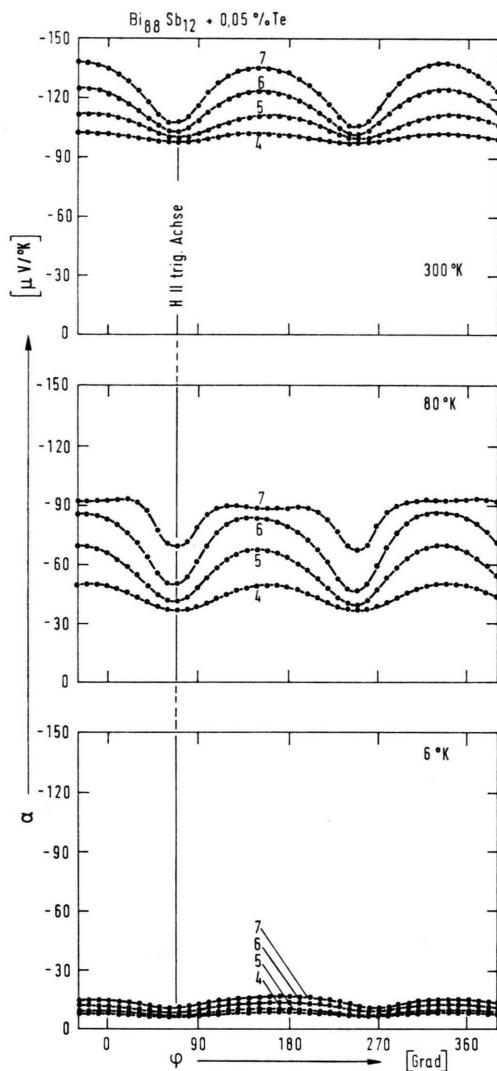


Abb. 15. Anisotropie der Thermokraft im transversalen Magnetfeld für die Te-dotierte,  $x_2$ -orientierte Probe bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Magnetfeldstärken (s. Abb. 6).

gative Thermokraft schon bei verhältnismäßig kleinen Magnetfeldern positiv und wächst ebenfalls zu größeren positiven Werten, so daß die vermutete Störbandleitung im Magnetfeld aufgehoben erscheint<sup>9</sup>.

Verhältnismäßig gering sind die Änderungen der Anisotropiekurven der Ag-dotierten Proben gegenüber denen der undotierten Probe; aber für 6°K tritt für das Magnetfeld in binärer Richtung bei wachsender Feldstärke bald eine positive Thermokraft auf. Die Maxima und Minima erscheinen wie für die Sn-dotierte Probe bei tiefen Temperaturen

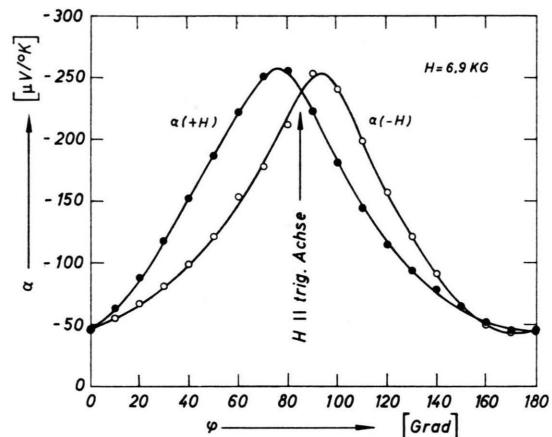


Abb. 16. Umkehreffekt für die Ag-dotierte,  $x_2$ -orientierte Probe.

entsprechend einer positiven Thermokraft verteilt.

Während für den elektrischen Widerstand die Onsagersche Reziprozitätsrelation

$$\varrho_{ij}(H) = \varrho_{ji}(-H) \quad (14)$$

und für die Wärmeleitfähigkeit entsprechend

$$\kappa_{ij}(H) = \kappa_{ji}(-H) \quad (15)$$

gilt, kann für die Thermokraft  $\alpha_{ij}(H) + \alpha_{ji}(-H)$  sein; es gilt hier

$$\Pi_{ij}(H) = \alpha_{ji}(-H) \cdot T. \quad (16)$$

Daß für die Thermokraft die Werte bei Umpolung des Magnetfeldes verschieden sein können (Umkehreffekt), zeigt Abb. 16 für die Ag-dotierte Probe, für die hier das Verhalten bei 80°K und 6,9 kG dargestellt ist. Es gilt  $\alpha(H) = \alpha(-H)$ , wenn das Magnetfeld in einer Spiegelebene des Kristalls liegt; das ist der Fall für  $H$  parallel zur trigonalen Achse (vgl. Abb. 16). Wären die Elektronenellipsoide nicht geneigt, so dürfte der Umkehreffekt bei Drehung des Magnetfeldes senkrecht um die bisektrische Richtung, in der der Temperaturgradient liegt, überhaupt nicht auftreten, da dann die ganze Ebene senkrecht zur bisektrischen Achse eine Spiegelebene wäre<sup>4, 23</sup>. Werden bei der Legierung von Bi mit Sb diese Ellipsoide gedreht, so müßte, falls alle Achsen einmal bei einer bestimmten Sb-Konzentration und entsprechender Dotierung mit den Kristallachsen zusammenfallen, der Umkehreffekt für diese Anisotropiekurven verschwinden.

Herrn Prof. Dr. E. JUST danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen im Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig, der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.